

**INK COMPOSITION**

Patent Number: JP10007969  
Publication date: 1998-01-13  
Inventor(s): HAYASHIDA HIDEKI; ITO YUJI  
Applicant(s):: SHOWA DENKO KK  
Requested Patent: ☐ JP10007969  
Application Number: JP19960162113 19960621  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C09D11/10 ; C09D11/10  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an ink composition excellent in light resistance, water resistance and water repellency by mixing a compound having a group having the function of stabilizing against ultraviolet rays with a specified amphipathic polymer.

**SOLUTION:** This composition is prepared by mixing a polar-solvent-soluble compound having the function of stabilizing against ultraviolet rays (e.g. hydroxyphenylbenzotriazole derivative) with an amphipathic polymer (A) having polyorganosiloxane units. It is desirable that A is a polyorganosiloxane-modified amphipathic polymer obtained by radical-polymerizing a mixture comprising a hydrophilic ethylenically unsaturated monomer (e.g. acrylamide) and/or an amphipathic ethylenically unsaturated monomer (e.g. methoxypolyethylene glycol monomethacrylate) and optionally a hydrophobic ethylenically unsaturated monomer (e.g. methyl methacrylate) in the presence of an SH-containing polyorganosiloxane (e.g. X-22-167B (R), a product of Shin-etsu Kagaku K.K.).

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-7969

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/10	PSZ		C 0 9 D 11/10	PSZ
	PTV			PTV

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平8-162113

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月21日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 林田 英樹

東京都港区芝大門1丁目13番9号 昭和電  
工株式会社内

(72) 発明者 伊藤 祐司

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号  
昭和電工株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 矢口 平

(54) 【発明の名称】 インク組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐光性と耐水性、撥水性とを併せ有するインク組成物、特に水性インク組成物、さらにインクジェットプリンター用のインク組成物を提供する。

【解決手段】 (a) 紫外線安定化作用基を有する極性溶媒に溶解可能な化合物及び (b) ポリオルガノシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマー (ポリオルガノシロキサン変性重合体) を配合してなるインク組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 紫外線安定化作用基を有する極性溶媒に溶解可能な化合物及び(b)ポリオルガノシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマー(ポリオルガノシロキサン変性重合体)を配合してなるインク組成物。

【請求項2】 ポリオルガノシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマー(ポリオルガノシロキサン変性重合体)が、親水性エチレン性不飽和モノマー及び/または両親媒性エチレン性不飽和モノマーをメルカプト基含有ポリオルガノシロキサンの存在下でラジカル重合反応でえられたさせて得られたポリオルガノシロキサン変性両親媒性ポリマーである請求項1記載のインク用添加剤。

【請求項3】 ポリオルガノシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマー(ポリオルガノシロキサン変性重合体)が、親水性エチレン性不飽和モノマー及び/または両親媒性エチレン性不飽和モノマーと疎水性エチレン性不飽和モノマーをメルカプト基含有ポリオルガノシロキサンの存在下でラジカル重合反応で得られたポリオルガノシロキサン変性両親媒性ポリマーである請求項1記載のインク組成物。

【請求項4】 紫外線安定化作用基がヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、ヒドロキシフェニル-S-トリアジン誘導体及びヒドロキシベンゾフェノン誘導体から選択された1または2以上の化合物である請求項1記載の水性インク組成物。

【請求項5】 ポリオルガノシロキサンがポリシルセスキオキサンである請求項1～4記載のインク組成物。

【請求項6】 ポリオルガノシロキサンがポリジアルキルシロキサンである請求項1～4記載のインク組成物。

【請求項7】 ポリオルガノシロキサンがポリシルセスキオキサン及びポリジアルキルシロキサンである請求項1～4記載のインク組成物。

【請求項8】 着色剤、分散剤及び水若しくは水性有機溶剤を配合してなる請求項1～7記載の水性インク組成物。

【請求項9】 形成された被膜表面のケイ素濃度が6%以上である請求項8記載の水性インク組成物。

【請求項10】 着色剤が顔料である請求項8記載の水性インク組成物

【請求項11】 インクジェットプリンター用インク組成物である請求項8記載の水性インク組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は耐光性と撈水性、耐水性に優れたインク組成物、特に水性インク組成物、さらにインクジェットプリンター用インク組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、インクジェット記録用の記録液としては酸性染料や直接染料を水溶性媒体中に溶解した水

性インク、あるいは、油性染料を有機溶剤中に溶解した溶剤系インクが使用されている。溶剤系インクは溶剤を使用するため、環境安全面で問題があり、用途が限られており、オフィスなどでの使用はできない。一方水性インクは水溶性の色素を使用するため、特に普通紙に記録した場合、記録物の耐水性が劣ることが問題である。またこれらの染料を用いたインクの記録物は耐光性の面でも不十分である。前記問題を解決するために、インクに水溶性紫外線吸収剤を添加することが既に提案されている(アメリカ合衆国特許出願第4254495号)、水溶性メラミン(特開昭59-53563号公報)、水溶性タンパク質(特開昭59-53565号公報)等が挙げられる。そしてこのような物質をインク中に添加することにより、記録画像の耐光性が大きく改善される事が期待された。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、充分な耐光性を発揮しているものではなく、また不十分ながら耐光性が改善されても耐水性、撈水性に劣る欠点がある。従って本発明の目的は、前記インク組成物の欠点を克服し耐光性が高く且つ耐水性、撈水性の高い両方の性能を兼ね備えたインク組成物、特に水性インク組成物、さらにはインクジェットプリンター用水性インク組成物を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】従来技術に伴う問題点を解決するために、本発明者らは鋭意研究を行った結果、本発明をなすに至った。即ち、1)(a)紫外線安定化作用基を有する極性溶媒に溶解可能な化合物及び(b)ポリオルガノシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマー(ポリオルガノシロキサン変性重合体)を配合してなるインク組成物、2)ポリオルガノシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマー(ポリオルガノシロキサン変性重合体)が、親水性エチレン性不飽和モノマー及び/または両親媒性エチレン性不飽和モノマーをメルカプト基含有ポリオルガノシロキサンの存在下でラジカル重合反応でえられたさせて得られたポリオルガノシロキサン変性両親媒性ポリマーである上記1)記載のインク用添加剤、3)ポリオルガノシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマー(ポリオルガノシロキサン変性重合体)が、親水性エチレン性不飽和モノマー及び/または両親媒性エチレン性不飽和モノマーと疎水性エチレン性不飽和モノマーをメルカプト基含有ポリオルガノシロキサンの存在下でラジカル重合反応で得られたポリオルガノシロキサン変性両親媒性ポリマーである請求項1記載のインク組成物、4)紫外線安定化作用基がヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、ヒドロキシフェニル-S-トリアジン誘導体及びヒドロキシベンゾフェノン誘導体から選択された1または2以上の化合物である上記1)記載の水性インク組成物、5)ポリオルガノシ

ロキサンがポリシルセスキオキサンである上記1)～4)記載のインク組成物、6)ポリオルガノシロキサンがポリジアルキルシロキサンである上記1)～4)記載のインク組成物、7)ポリオルガノシロキサンがポリシルセスキオキサン及びポリジアルキルシロキサンである上記1)～4)記載のインク組成物、8)着色剤、分散剤、水または、水及び水性有機溶剤に配と上記1)～7)記載のインク組成物からなることを特徴とする水性インク組成物、9)形成された被膜表面のケイ素濃度が6%以上である上記8)記載の水性インク組成物、10)着色剤が顔料である上記8)記載の水性インク組成物、並びに11)インクジェットプリンター用インク組成物である上記8)記載の水性インク組成物に関する。

#### 【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るインク組成物について詳細に説明する。本発明の水性インク組成物に用いられる両親媒性ポリマーは親水性セグメントと疎水性セグメントおよびポリオルガノシロキサンユニットから構成される。それぞれのセグメントは、例えば1種類もしくは2種類以上の親水性エチレン性不飽和モノマー、1種類もしくは2種類以上の疎水性エチレン性不飽和モノマーおよび1種類もしくは2種類以上の両親媒性エチレン性不飽和モノマーを、ポリオルガノシロキサンユニットを誘導するメルカプト基を1個以上含有するポリオルガノシロキサン化合物の存在下でラジカル共重合により合成することができる。親水性セグメントおよび疎水性セグメントの割合は、各セグメントの種類と構造により変化するので一般的に規定することは難しく、得られたポリマーが結果的に両親媒性を示すときの割合が、親水性セグメントおよび疎水性セグメントの割合となる。

【0006】本発明の水性インク組成物に用いられるポリオルガノシロキサン含有両親媒性ポリマーは、次のような構造を有するものと考えられる。即ち、ポリオルガノシロキサンの分子末端にメルカプト基が1個存在する場合には、ポリオルガノシロキサンユニットがエチレン性不飽和モノマー重合体の片末端に付加したブロック重合体になり、メルカプト基がポリオルガノシロキサンの側鎖に存在する場合、メルカプト基が1個の場合にはグラフト型共重合体になる。さらに、メルカプト基が1分子中に多数存在する場合は、櫛形共重合体になる。

【0007】本発明における両親媒性ポリマーの合成における親水性エチレン性不飽和モノマーは、一般に水に可溶でラジカル重合能のあるものはすべて使用することができ、たとえば、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、(メタ)アクリル酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、マレイン酸、無水マレイン酸、ビニルオキサゾリン、n-(1,1-ジメチル-3-オキシ

ブチル)(メタ)アクリレート等を代表例として挙げる事ができる。このような一般に水に可溶である親水性エチレン性不飽和モノマーのうちでは、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-ビニルホルムアミドなどが好ましい。両親媒性ポリマーの合成における両親媒性エチレン性不飽和モノマーとしては、一般に水および各種溶媒に可溶であり、たとえば、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-(メタ)アクリルホルホルリン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル N-メチルアセトアミド、ビニルメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメタクリレート(例：日本油脂(株)製ブレンマーPEシリーズ、PE-90、PE-200、PE-350)、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(例：日本油脂(株)製ブレンマーPMEシリーズ、PME-100、PME-200、PME-400)、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート(例：日本油脂(株)製ブレンマーPPシリーズ、PP-1000、PP-500、PP-800)、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノメタクリレート

(例：日本油脂(株)製ブレンマーPEPシリーズ、70PEP-370B)、ポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート(例：日本油脂(株)製ブレンマー55PET-800)、ポリプロピレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート(例：日本油脂(株)製ブレンマーNKH-5050)、ポリプロピレングリコールモノアクリレート(例：日本油脂(株)製ブレンマーAP-400)、ポリエチレングリコールモノアクリレート(例：日本油脂(株)製ブレンマーAE-350)等を代表例として挙げる事ができる。このような一般に水および各種溶媒に可溶である両親媒性エチレン性不飽和モノマーのうちでは、N-ビニルピロリドン、N-(メタ)アクリルホルホルリン、ポリエチレングリコールモノメタクリレート(例：日本油脂(株)製ブレンマーPEシリーズ、PE-90、PE-200、PE-350)、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(例：日本油脂

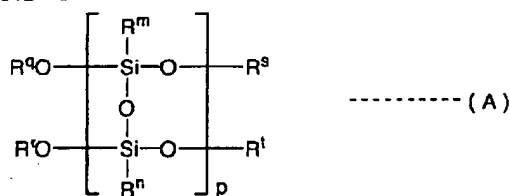
(株)製ブレンマーPMEシリーズ、PME-100、PME-200、PME-400)、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート(例：日本油脂(株)製ブレンマーPPシリーズ、PP-1000、PP-500、PP-800)、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノメタクリレート

(例：日本油脂(株)製ブレンマーPEPシリーズ、70PEP-370B)、ポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート(例：日本油脂(株)製ブレンマー55PET-800)、ポリプロピレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート(例：日本油脂(株)製ブレンマーNKH-5050)、ポリプロピレングリコールモノアクリレート(例：日本油脂(株)製ブレンマーAP-400)、ポリエチレングリコールモノアクリレート(例：日本油脂(株)製ブレンマーAE-350)が好ましい。

【0008】また疎水性エチレン性不飽和モノマーとしては、一般に水を除く各種溶媒に可溶であり、たとえば、(メタ)アクリル酸エステル[例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸等]、スチレン類[例えばスチレン、メチルスチレン等]、脂肪族ビニルエステル[例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等]、塩化ビニル等を代表例として挙げることができる。このような一般に水を除く各種溶媒に可溶である親水性エチレン性不飽和モノマーのうちでは、(メタ)アクリル酸エステル[例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸等]、スチレン類[例えばスチレン、メチルスチレン等]などが好ましい。本発明におけるメルカプト基を1個以上含有するポリオルガノシロキサン化合物としては、主鎖骨格が、ポリシルセスキオキサンあるいはポリジアルキルシロキサンを挙げることができる。主鎖骨格がポリシルセスキオキサンの場合、メルカプト基を1個以上含有するポリシルセスキオキサンは、メルカプト基が側鎖に導入されたもの(a)と主鎖の末端に導入されたもの(b)が存在する。

【0009】側鎖にメルカプト基を1個以上含有するポリシルセスキオキサン(a)は、例えば下記式(A)で表される構造を有しており、式中、 $R^a$ 、 $R^b$ は側鎖有機基であり、 $-O-R^c$ 、 $-O-R^d$ 、 $-O-R^e$ 、 $-O-R^f$ は、主鎖の末端基であり、 $p$ は繰返し単位である。

【化1】



【0010】上記メルカプト基含有ポリシルセスキオキサン(a)では、主鎖末端基(式(A)では、 $-O-R^c$ 、 $-O-R^d$ 、 $-O-R^e$ 、 $-O-R^f$ )がトリアルキルシリル化され、トリアルキルシリルオキシ基( $-O-SiR^1R^2R^3$  :  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は、互いに同一または相異なるアルキル基を示す)となっている。

【0011】また、側鎖有機基(式(A)では、 $-O-R^a$ 、 $-O-R^b$ )は、それぞれアルキル基、アラルキル基、置換もしくは非置換フェニル基のうちから選ばれるものと、下記式(1)で表されるメルカプト基含有有機基からなるものとの両者が存在している。このようなメルカプト基含有有機基は、該メルカプト基含有ポリシルセスキオキサン中に、全側鎖有機基のうち、通常1分子当たり平

均して5.0個以下、好ましくは3.2個以下、さらに好ましくは1.6個以下が望ましい。

【化2】

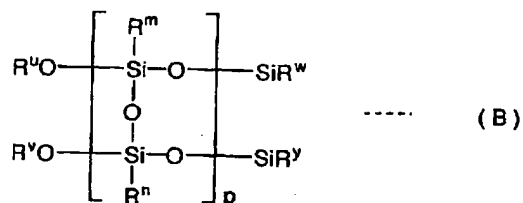


(式(1)中、 $R^4$ は炭素数1~20のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換もしくは非置換フェニル基を表す)

【0012】このような本発明に係るメルカプト基含有ポリシルセスキオキサンの数平均分子量は、特に限定はないが好ましくは500~50,000であり、特に好ましくは1,000~10,000である。

【0013】メルカプト基が側鎖に導入されたポリシルセスキオキサンは、特に限定されないがその一例として特願平7-337571号において記述された方法により製造することができる。主鎖の末端にメルカプト基を1個以上含有するポリシルセスキオキサン(b)は、例えば下記式(B)で表される構造を有しており、式中、 $R^u$ 、 $R^v$ は側鎖有機基であり、 $-O-R^u$ 、 $-O-R^v$ 、 $-O-R^w$ 、 $-O-R^x$ は、主鎖の末端基であり、 $p$ は繰返し単位である。

【化3】



本発明に係るメルカプト基含有ポリシルセスキオキサンでは、主鎖末端基(式(B)では、 $-O-R^u$ 、 $-O-R^v$ 、 $-O-R^w$ 、 $-O-R^x$ )がトリアルキルシリル化あるいは主鎖末端基のうち1分子当たり少なくとも1つはメルカプト基を含むトリアルキルシリルオキシ基となっている。メルカプト基を含まない末端トリアルキルシリルオキシ基は、 $-O-SiR^1R^2R^3$  ( $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は、互いに同一または相異なるアルキル基を示す)で表され、メルカプト基を含むトリアルキルシリルオキシ基は、 $-O-Si(R^1R^2)R^4SH$  ( $R^4$ はアルキル基、アラルキル基、置換もしくは非置換フェニル基を示す)で表される。

【0014】また、主鎖末端基にあるメルカプト基は特に限定されないが、該ポリシルセスキオキサン中に、全主鎖末端基のうち、好ましくは通常1分子当たり平均して1.0個以上4.0個以下、特に好ましくは1.0個以上3.2個以下、さらに好ましくは1.0個以上1.6個以下が望ましい。上記メルカプト基含有ポリシルセスキオキサンの数平均分子量は、500~50,000であり、好ましくは1,000~10,000である。メルカプト基が末端に導入されたポリシルセスキオキサン(b)は、メルカプト基が側鎖に導入されたポリシルセスキオキサン(a)とはほぼ同様の方法にて製造することができ、製造する際の加水分解縮合用の水の量、触媒の種類、触媒の量および反応温度は、特願平7-337571号において記述された方法と同

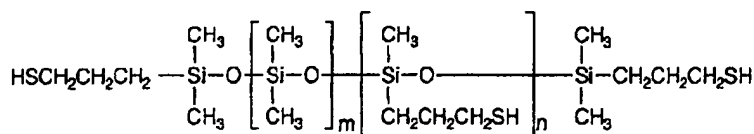
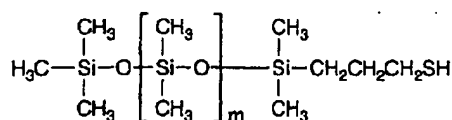
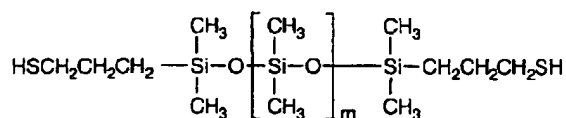
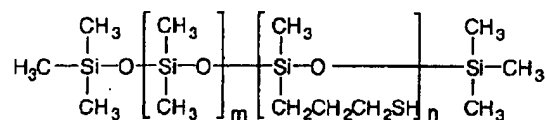
様である。メルカプト基が末端に導入されたポリシルセスキオキサン(b)を製造する場合、メルカプト基が側鎖に導入されたポリシルセスキオキサン(a)と異なる点について説明する。

【0015】メルカプト基が末端に導入されたポリシルセスキオキサン(b)の製造において、使用することのできるトリアルコキシシランおよび/またはトリクロシランは、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換もしくは非置換フェニル基を有するトリアルコキシシランおよび/またはトリクロシランであり、メルカプト基を有するトリアルコキシシランおよび/またはトリクロシランを使用する必要はない。また、メルカプト基が末端に導入されたポリシルセスキオキサン(b)の製造において、使用することのできるシリル化剤は、特願平7-337571号において記述したものとメルカプト基を有するシリル化剤の両者であり、導入するメルカプタン

量に応じてそれぞれの割合を調製すればよい。メルカプト基を有するシリル化剤としては、1, 3-ビス(3-メルカプトプロピル)テトラメチルジシロキサン、ジメチルメルカプトプロピルメトキシシラン、ジメチルメルカプトプロピルクロシラン等が挙げられる。

【0016】主鎖骨格がポリジアルキルシロキサンの場合、メルカプト基を1個以上含有するポリジアルキルシロキサンは、ポリジアルキルシロキサンの側鎖にメルカプト基を導入したもの(側鎖型)、ポリジアルキルシロキサンの両末端にメルカプト基を導入したもの(両末端型)、ポリジアルキルシロキサンの片末端にメルカプト基を導入したもの(片末端型)およびポリジアルキルシロキサンの側鎖と両末端の両方にメルカプト基を導入したもの(側鎖両末端型)がある。代表例を示せば、

【化4】



等を挙げることができる。

【0017】メルカプト基を含有するポリジアルキルシロキサンにおけるメルカプト基は、該ポリジアルキルシロキサン中に、通常1分子当たり平均して1.0個以上4.0個以下、好ましくは1.0個以上3.2個以下、さらに好ましくは1.0個以上1.6個以下が望ましい。このような本発明に係るメルカプト基含有ポリジアルキルシロキサ

ンの数平均分子量は、500～50,000であり、好ましくは1,000～10,000である。上記のメルカプト基を1個以上含有するポリオルガノシロキサン化合物の使用量は、通常エチレン性不飽和親水性モノマーおよびエチレン性不飽和疎水性モノマー100重量部に対して、0.1～50重量部、好ましくは0.1～40重量部の範囲で選ばれよい。

【0018】本発明に係るポリオルガノシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマーは以下の手順にしたがって合成することができる。すなわち、上記親水性エチレン性不飽和モノマー、疎水性エチレン性不飽和モノマーあるいは両親媒性エチレン性不飽和モノマーに所定割合のメルカプト基を1個以上含有するポリオルガノシロキサン化合物を配合し、ラジカル重合開始剤の存在下、通常の条件に従って重合する。上記ラジカル重合開始剤は通常、一般のラジカル重合反応開始剤として使用されるものであればあらゆるものが使用でき、たとえばアゾ系重合開始剤〔例えば2,2'-アゾビス(イソブチルニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチル-4-メトキシバロニトリル)、2-シアノ-2-プロピルアゾ-フォルムアミド、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2,2'-アゾビス(2-ヒドロキシメチルプロピオニトリル)等]、パーオキサイド系重合開始剤〔例えばイソブチルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルキシルパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド等]等が挙げられ、これらを組み合わせて使用することもできる。

【0019】上述の重合反応は通常有機溶媒の存在下で行われる。有機溶媒としては、例えば炭化水素類〔例えばベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等]、エステル類〔酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等]、ケトン類〔アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等]、エーテル類〔テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等]、アルコール類〔例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、1,2,6-ヘキサントリオール、グリセリン等]、アミド類〔例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド等]、ピロリドン類〔例えば1-メチル-2-ピロリドン、ピロリドン、 $\epsilon$ -カプロラクタム等]、グリコール類〔例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等]、グリコールエーテル類〔2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(2-メトキシ)エトキシエタノール、2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、

3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール等]などが挙げられる。

【0020】反応温度は特に限定しないが、ラジカル重合反応開始剤を分解する温度であればよく、通常50~180℃が好ましく、段階的に低温から高温まで上昇させる方法をとってもよい。反応時間は特に限定されないが、通常1~24時間が好ましい。このようにして得られたポリオルガノシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマーの重量平均分子量は5,000~100,000で有り、好ましくは6,000~30,000であることが望ましい。

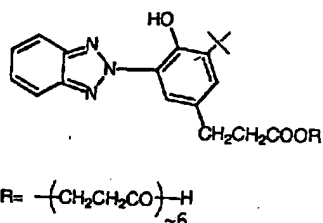
【0021】本発明のインク組成物に使用できる極性溶媒は、メタノール、エタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール(ソルフィット)、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、5-ペンタンジオール、2-ブテン1,4-ジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール等のアルコール類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類、アセトン、アセトニトリルアセトン等のケトン類、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジアセチン、エチレンカーボネート、リン酸トリエチル等のエステル類、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等の窒素化合物、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3-アプロパンスルホン等の硫黄化合物、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(メトキシメトキシ)エタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジアセトンアルコール、モノエタノールアミン、チオグリコール、モルホリン、N-エチルモルホリン、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ヘキサメチルホスホルアミド等の水溶性有機溶剤や水、またはそれら2種以上の混合溶剤のような極性溶媒であれば特に限定されない。

【0022】水および水溶性有機溶剤の混合比率は特に限定されないが、好ましくはインクの表面張力が、30 dyne/cm以上、またインクの粘度が5℃にて50 cps以下になる混合比率が望ましい。表面張力が30 d

yn/cm未満では良好な印字が得られない。またインク粘度が50cpsを超えれば、インク吐出が不安定になる。

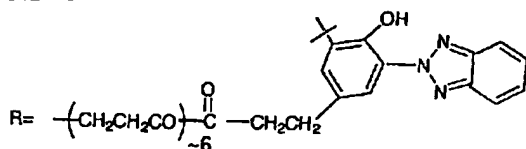
【0023】紫外線安定化作用基を有する極性溶媒に溶解可能な化合物はヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、ヒドロキシベンゾフェノン誘導体が望ましい。特に望ましくはポリエチレングリコールと3-(3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル-5-ト-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸モノエステル、ポリエチレングリコールと3-(3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル-5-ト-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸ジエステル等のオキシエチレン変性のヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸等の極性基変性ヒドロキシベンゾフェノン誘導体が挙げられる。これらの化合物は目的の物性を損なわない限りにおいて2種以上混合してもかまわない。例えば、次の構造式1~4の化合物が挙げられる。

【化5】



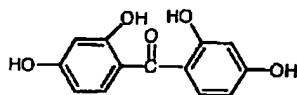
構造式1

【化6】



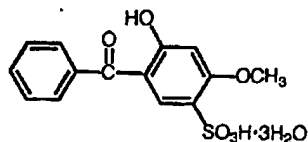
構造式2

【化7】



構造式3

2, 2', 4, 4''-テトラヒドロキシベンゾフェノン  
【化8】



構造式4

2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸

【0024】着色剤としては、染料、顔料の何れも使用可能であり、分散染料、塩基性染料、酸性染料、反応染料、直接染料、硫化染料、建染染料、アゾイック染料、食用染料、油性染料、有機顔料（アゾ系顔料、縮合ポリアゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、アンスラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、インジゴ系顔料、チオインジゴケイ顔料、ペリノン、ペリレン系顔料、メラミン系顔料等）、無機顔料（酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック等）等が挙げられる。これらの着色剤の添加量は、着色剤の種類、溶媒成分、インクに対して要求されている特性等に依存するが、一般的にはインク全重量に対して0.2~20重量%、好ましくは0.5~10重量%の範囲で使用する。また、樹脂エマルジョン着色体の使用量は全インク組成物に対して10~50重量%使用でき、10重量%未満では印字が薄くなり、50重量%を超えると粘度が高くなり印字しにくくなる。本発明の水性インク組成物に用いられる分散剤としては、各種の陰イオン性（アニオン性）界面活性剤、非イオン性（ノニオン性）界面活性剤、陽イオン性（カチオン性）界面活性剤、両性界面活性剤、高分子系分散剤等が挙げられる。陰イオン性界面活性剤としては脂肪酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、スルホコハク酸塩類、アルキルスルホコハク酸塩類、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩類、アルキルリン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルアリル硫酸エステル塩類、アルカンスルホン酸塩類、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類、α-オレフィンスルホン酸塩類等が挙げられる。

【0025】非イオン性界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン誘導体類、オキシエチレン/オキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、グリセリン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンアルキルアミン類等が挙げられる。

【0026】陽イオン界面活性剤および両性界面活性剤としては、アルキルアミン塩類、第4級アンモニウム塩類、アルキルベタイン類、アミノキサイド類が挙げられる。また、高分子系分散剤としてはポリアクリル酸、スチレン/アクリル酸共重合体、スチレン/アクリル酸/アクリル酸エステル共重合体、スチレン（無水）マレイン酸共重合体、スチレン/（無水）マレイン酸/アクリル



ル酸エステル共重合体、スチレン/メタクリル酸共重合体、スチレン/メタクリル酸/アクリル酸エステル共重合体、スチレン/(無水)マレイン酸ハーフエステル共重合体、ビニルナフタレン/(無水)マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン/アクリル酸共重合体あるいはこれらの塩、およびこれらのアルキルアミン塩型もしくは第4級アンモニウム塩型のカチオン性高分子系分散剤が挙げられる。(尚、(無水)マレイン酸は「無水マレイン酸またはマレイン酸」を表す。)

本発明における水性インク組成物用溶媒は限定されないが、水または水及び水溶性有機溶剤との混合物からなってもよい。水はイオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純粋、超純水を用いることができる。またインクを長期間保存する場合にカビやバクテリアの発生を防止するために、紫外線照射、過酸化水素添加などにより滅菌した水を用いることもできる。

【0027】本発明の必須成分は上記の通りであるが、その他に水性インクジェット記録用インクに一般的に用いられている浸透促進剤、表面張力調整剤、アミン類等のpH調整剤、尿素及びその誘導体等のヒドロトロピー剤、防かび、防腐剤、エチレンジアミン4酢酸等のキレート剤、防錆剤、消泡剤、擬塑性付与剤等を必要に応じて添加することも可能である。さらにインクを帯電するインクジェット記録方式に使用する場合は、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム等の無機塩類から選ばれる比抵抗調整剤を添加する。必要に応じて添加し得る浸透促進剤としては、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ノニオン性界面活性剤等が挙げられる。表面張力調整剤としては、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコール類が挙げられる。pH調整剤としてはカセイソーダ、炭酸ソーダ、アルカノールアミン、アンモニア、亜リン酸塩、カルボン酸塩、亜硫酸塩、アミン塩等が使用可能である。防錆剤としては、ベンゾトリアゾール及びその誘導体やジンクロヘキシルアンモニウムナイトレート等が使用可能である。防腐剤としては、ソルビン酸カリウム、安息香酸ソーダ、ペンタクロロフェニルナトリウム、ジヒドロ酢酸ナトリウム、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン等が使用可能である。消泡剤としては、例えば、ポリエーテル変性シリコンからなるシリコン系、アルロニック型エチレンオキサイド低モル付加物からなるアルロニック系、及び2-エチルヘキサノール等のアルコール系消泡剤が挙げられる。擬塑性付与剤としては、一般の水溶性高分子のうち天然多糖類や半合成セルロース系高分子が使用可能である。更に詳しく説明すると、天然多糖類としては、グルコース、ガラクトース、ラムノース、マンノース、及びグルクロン酸塩等の単糖類から構成される高分子化学構造を有するグワーガム、ローカストビーンガム、ウェランガム、ラムザンガム、キサン

タンガム、等が使用可能で、半合成セルロース系高分子としてはセルロースの水酸基をエステル化またはエーテル化して水溶化したメチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が使用可能である。

【0028】本発明の紫外線安定基を有する極性溶媒に溶解可能な化合物およびポリオルガノシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマーの添加量はそれぞれ、全インク組成物の重量で0.01%~30%の範囲、好ましくは全インク組成物の重量で0.05%~10%の範囲で添加する。添加量が多すぎる場合には所望のインク粘度を維持することが難しく、少なすぎる場合には耐光性及び耐水性、撓水性の発現効果が無くなってしまう。紫外線安定基を有する極性溶媒に溶解可能な化合物およびポリオルガノシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマーを配合してなるインク組成物の用途は限定されないが、筆記具用インク、オフセット印刷用インク、消去性インク、孔版印刷用インク、スタンプ補充用インク、カラーフィルター用インク、グラビア印刷用インク等に用いることができるが、特にインクジェットプリンター用インクに望ましい。

【0029】ここで用いられるインクジェットプリンター用インク組成物の調製法は、限定されないが、例えば着色剤に染料等を用いた場合には、水を40~70℃に加熱し、スクリュウ等で攪拌、混合、溶解を行なうことにより得られる。また顔料等を用いた場合には、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーター、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波モノジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル等により解砕、分散を行なうことにより得られる。

【0030】またここで用いられるインクジェットプリンター用インク組成物は調製することもできるが、市販されているインクジェットプリンター用インク組成物に紫外線安定化作用機を有する極性溶媒に溶解可能な化合物及びポリオルガノシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマーを単に添加して、スクリュウ等で攪拌、混合、溶解を行うことにより均質な混合溶液を得ることができる。市販されているインクジェットプリンター用インク組成物としては、例えば、日本ヒューレットパカード(株)社製プリントカートリッジ黒(製品番号51626Aまたは51645A)あるいはプリントカートリッジカラー(製品番号51625Aあるいは51641A)に含まれるインク組成物、キャノン(株)製ブラックBJカートリッジBC-20、ブラックBJカートリッジBC-21インクカートリッジBCI21BlackあるいはインクカートリッジBCI21Colorに含まれるインク組成物、セイコーエプソン(株)社製インクカートリッジ(型番MJIC4C、MJIC2C)に含まれるインク組成物等が挙げられる。市販されているインク組成物に添加する紫外線安定化作用基を有する極性溶媒に溶解可能な化合物及びポリオルガノシロキサ

ンユニットを有する両親媒性ポリマーは、全員くそ生物の重量で0.01~30%の範囲、好ましくは全インク組成物の重量で0.05%~10%の範囲である。本発明の水性インク組成物を例えば、インクジェットプリンターで印字した場合、被記録物上に形成された文字や画像等のにじみや色重ね時の境界ににじみの少ない高画質な記録をすることができ、とりわけ耐光性の効果に優れたものとなる。

#### 【0031】

【実施例】以下実施例により本発明を水性インクジェットインクの好ましい具体例との関連でさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 【0032】(合成例1) メルカプト基含有ポリシルセスキオキサン合成の例

温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた500ccのフラスコに、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン9.98g(50.87mmol)、メチルトリエトキシシラン199.55g(1119.13mmol)、フェニルトリメトキシシラン5.95g(30.00mmol)および純水64.87g(3600.00mmol)を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら溶液の温度を5℃に保った。攪拌しながら10%の塩酸水溶液12.15gを30分かけて滴下した後、溶液温度を10℃で1時間保った。次に溶液の温度を70℃に上げ3時間反応させた後、29.16gのヘキサエチルジシロキサン(179.60mmol)を添加し、さらに70℃にて3時間攪拌を続けた。溶液温度を40℃に下げ5%の水酸化カリウムのメタノール溶液を13.47g加えた後、室温にて2時間攪拌しさらに12時間放置した。下層部分を抜き出し150gの酢酸ブチルを添加後、攪拌しながら40℃、200mmHgの減圧下で濃縮を行い、150gの液体を留去させた後、常圧にてさらに酢酸ブチルを200g添加し、1時間攪拌を行った。得られた溶液をろ過後、さらに減圧下で濃縮を行ない、82.68gの無色透明な粘調な液体を得た。このものの数平均分子量をGPCで測定したところ3,300であった。IRスペクトルおよびラマンスペクトルから2560cm<sup>-1</sup>付近にメルカプト基に基づく吸収が現われた。得られたポリマーをポリマーAとする。

#### 【0033】(合成例2) ポリシルセスキオキサン含有両親媒性ポリマー合成の例

温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた200ccのフラスコに、12.33gのメチルメタクリレート(123.15mmol)、12.83gのスチレン(126.85mmol)、47.74gのブレンマーPME-400(日本油脂(株)製)(98.52mmol)、31.80gのポリマーAを加え、窒素気流下にて30分間攪拌した。このように調製した溶液を混合モノマーと呼ぶ。温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた300ccのフラスコに、23.66gの混合モノマーと102.13gの3-メト

キシ-3-メチル-1-ブタノールを加え、室温窒素気流下にて30分間攪拌した。10重量パーセントの2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール溶液8.7gを加え、窒素気流下にて攪拌しながら昇温し、80℃に30分保った後、さらに81.03gの混合モノマーを3時間かけて添加した。再び10重量パーセントの2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル酪酸3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール溶液4.4gを加え、90℃にて3時間反応を続けた。室温まで冷却後、207gの無色透明溶液を得た。このものの数平均分子量は14,000であった。ポリマーAに起因するラマンスペクトルの2560cm<sup>-1</sup>付近のメルカプト基に基づく吸収は消失した。また<sup>1</sup>H-NMR測定によるメチルメタクリレート、のスチレン、ブレンマーPME-400の比は、1:1:0.8であり、ポリマーAの含量は30wt%であった。得られたポリマーをポリマーBとする。

#### 【0034】(合成例3) ポリシルセスキオキサン含有両親媒性ポリマー合成の例

温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた500ccのフラスコに、メチルトリエトキシシラン199.55g(1119.13mmol)、フェニルトリメトキシシラン5.95g(30.00mmol)および純水64.87g(3600.00mmol)を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら溶液の温度を5℃に保った。攪拌しながら10%の塩酸水溶液12.15gを30分かけて滴下した後、溶液温度を10℃で1時間保った。次に溶液の温度を70℃に上げ3時間反応させた後、50.75gの1,3-ビス(3-メルカプトプロピル)テトラメチルジシロキサン(179.60mmol)を添加し、さらに70℃にて3時間攪拌を続けた。溶液温度を40℃に下げ5%の水酸化カリウムのメタノール溶液を13.47g加えた後、室温にて2時間攪拌しさらに12時間放置した。下層部分を抜き出し150gの酢酸ブチルを添加後、攪拌しながら40℃、200mmHgの減圧下で濃縮を行い、150gの液体を留去させた後、常圧にてさらに酢酸ブチルを200g添加し、1時間攪拌を行った。得られた溶液をろ過後、さらに減圧下で濃縮を行ない、84.3gの無色透明な粘調な液体を得た。このものの数平均分子量をGPCで測定したところ3,200であった。IRスペクトルおよびラマンスペクトルから2560cm<sup>-1</sup>付近にメルカプト基に基づく吸収が現われた。得られたポリマーをポリマーC-1とする。温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた200ccのフラスコに、20.02gのメチルメタクリレート(199.96mmol)、20.83gのスチレン(200.00mmol)、48.46gのブレンマーPME-400(日本油脂(株)製)(100.00mmol)、10.06gのポリマーC-1を加え、窒素気流下にて30分間攪拌した。このように調製した溶液を混合モノマーと呼ぶ。

【0035】温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた300ccのフラスコに、19.87gの混

合モノマーと96.91 g 3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノールを加え、室温窒素気流下にて30分間攪拌した。10重量パーセントの2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル 3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール溶液8.2gを加え、窒素気流下にて攪拌しながら昇温し、80℃に30分保った後、さらに79.50gの混合モノマーを3時間かけて添加した。再び10重量パーセントの2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル 3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール溶液4.1gを加え、90℃にて3時間反応を続けた。室温まで冷却後、200gの無色透明溶液を得た。このものの重量平均分子量は30,000であった。ポリマーC-1に起因するラマンスpekトルの2560 cm<sup>-1</sup>付近のメルカプト基に基づく吸収は消失した。また<sup>1</sup>H-NMR測定によるメチルメタクリレート、スチレン、ブレンマーPME-400の比は、1:1:0.5であり、ポリマーC-1の含量は9wt %であった。得られたポリマーをポリマーC-2とする。

【0036】(合成例4) ポリジメチルシロキサン含有両親媒性ポリマーの合成の例  
温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた200ccのフラスコに、12.33 gのメチルメタクリレート(123.15 mmol)、12.83 gのスチレン(126.85 mmol)、47.74 gのブレンマーPME-400(日本油脂(株)製)(98.52 mmol)、31.80 gの両末端にメルカプト基が導入されたポリジメチルシロキサンX-22-

167B(信越化学工業(株)製)を加え、窒素気流下にて30分間攪拌した。このように調製した溶液を混合モノマーと呼ぶ。

【0037】温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた300ccのフラスコに、23.66 gの混合モノマーと102.13 gの3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノールを加え、室温窒素気流下にて30分間攪拌した。10重量パーセントの2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル 3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール溶液8.7gを加え、窒素気流下にて攪拌しながら昇温し、80℃に30分保った後、さらに81.03gの混合モノマーを3時間かけて添加した。再び10重量パーセントの2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチルの酢酸 3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール溶液4.4gを加え、90℃にて3時間反応を続けた。室温まで冷却後、207gの無色透明溶液を得た。このものの数平均分子量は12,000であった。X-22-167Bに起因するラマンスpekトルの2560 cm<sup>-1</sup>付近のメルカプト基に基づく吸収は消失した。また<sup>1</sup>H-NMR測定によるメチルメタクリレート、スチレン、ブレンマーPME-400の比は、1:1:0.8であり、ポリジメチルシロキサンの含量は30wt %であった。得られたポリマーをポリマーDとする。

【0038】合成例2、3、4で調製したポリマーB、ポリマーC-2、ポリマーDを用いてインクジェットインク用の水性インク組成物を調整した。

(調製例1 染料系インクジェット用水性インクの調製)

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤とポリシルセスキオキサン含有両親媒性ポリマーを添加した例

C. I. ソルベントブルー 2	6.0部
ジエチレングリコール	8.0部
グリセリン	10.0部
合成例2で合成したポリマーB	2.0部
Smisorb 110S(住友化学(株)商品名)	2.0部
水	72.0部

200 mLのフラスコにC. I. ソルベントブルー2を6g、グリセリンを10g、ジエチレングリコールを8g、イオン交換水を72gを添加して、60℃で2時間攪拌した後、0.8 μm径のメンブランフィルターを用いて濾過を行ない、インクジェットプリンター用インクを得た。このものに、上記合成例2で合成したポリオルガノ

シロキサンユニットを有する両親媒性ポリマー溶液B及びSmisorb 110S(住友化学(株)製)をそれぞれ2.0重量%添加し、室温にて10時間攪拌した。

【0039】

(調製例2 染料系インクジェット用水性インクの調製)

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤とポリシルセスキオキサン含有両親媒性ポリマーを添加した例

エイゼン・スピンロン・レッドC-BH(保土ヶ谷化学(株))	2.0部
ジエチレングリコール	8.0部
グリセリン	10.0部
合成例3で合成したポリマーC-2	5.0部
Smisorb 150(住友化学(株)商品名)	5.0部
水	70.0部

200 mLのフラスコにエイゼン・スピンロン・レッドC-

BH(保土ヶ谷化学)2g、グリセリンを10g、ジエチ

レングリコールを 8g、イオン交換水を 70 gを添加して、60℃で 2時間攪拌した後、0.8 μm 径のメンブランフィルターを用いて濾過を行ない、インクジェットプリンター用インクを得た。このものに、上記合成例3で合成したポリオルガノシロキサンユニットを有する両親媒

性ポリマー溶液C及びSmisorb 150 (住友化学(株))それぞれ5.0 重量%添加し、室温にて 10 時間攪拌した。

【0040】

(調製例3 染料系インクジェット用水性インクの調製)

トリアゾール系紫外線吸収剤とポリジメチルシロキサン含有両親媒性ポリマーを添加した例

Kayanol Red 3BL (日本化薬(株))	2.0部
ジエチレングリコール	8.0部
グリセリン	10.0部
合成例4で合成したポリマーD	5.0部
TINUBIN 1130 (チバガイギー社)	5.0部
水	70.0部

200 mLのフラスコにKayanol Red 3BL (日本化薬)を 2g、グリセリンを 10 g、ジエチレングリコールを 8g、イオン交換水を 70 gを添加して、60℃で 2時間攪拌した後、0.8 μm 径のメンブランフィルターを用いて濾過を行ない、インクジェットプリンター用インクを得た。このものに、上記合成例4で合成し

たポリジメチルシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマー溶液D及びTINUBIN 1130 (チバガイギー社)をそれぞれ5.0 重量%添加し、室温にて 10 時間攪拌した。

【0041】

(調製例4 顔料系インクジェット用水性インクの調製)

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤とポリシルセスキオキサン含有両親媒性ポリマーを添加した例

銅フタロシアニンブルー	10.0部
スチレン-アクリル酸共重合物のナトリウム塩	1.0部
プロピレングリコール	10.0部
グリセリン	5.0部
合成例2で合成したポリマーB	2.0部
Smisorb 110S (住友化学(株) 商品名)	2.0部
安息香酸ソーダ	1.0部
ベンゾトリアゾール	0.5部
キサンタンガム	0.3部
水	69.2部

上記成分中、まず水30部にキサンタンガムをママコのできないように少量づつ加え、完全に攪拌溶解し、それに、カーボンブラック、スチレン-アクリル酸共重合物のナトリウム塩及び水39.2部をサンドミルにて1時間分散後、ポリオルガノシロキサンユニットを有する両

親媒性ポリマー溶液B及びSmisorb110S (住友化学(株))をそれぞれ2.0 重量%添加し、この各成分を加え攪拌溶解したものを加え1時間攪拌、ろ過して青色インクをえた。

【0042】

(調製例5 顔料系インクジェット用水性インクの調製)

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤とポリシルセスキオキサン含有両親媒性ポリマーを添加した例

キナクリドンレッド	8.0部
スチレン-マレイン酸共重合物のナトリウム塩	2.0部
プロピレングリコール	15.0部
グリセリン	5.0部
合成例3で合成したポリマーC-2	5.0部
Smisorb 150 (住友化学(株) 商品名)	5.0部
安息香酸ソーダ	1.0部
ベンゾトリアゾール	0.5部
水	68.5部

上記成分中、キナクリドンレッド、スチレン-マレイン酸共重合体のナトリウム塩及び水をサンドミルにて1時間分散後、残りの各成分を混合し攪拌溶解し、ろ化して

桃色インクをえた。

【0043】

(調製例6 顔料系インクジェット用水性インクの調製)

トリアゾール系紫外線吸収剤とポリジメチルシロキサン含有両親媒性ポリマーを添加した例

銅フタロシアニンブルー	4.0部
スチレン-アクリル酸共重合体のナトリウム塩	1.0部
プロピレングリコール	5.0部
グリセリン	5.0部
合成例4で合成したポリマーD	5.0部
TINUBIN 1130 (チバガイギー (株))	5.0部
1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン	0.5部
ベンゾトリアゾール	0.5部
キサンタンガム	0.3部
水	68.7部

上記成分中、まず水30部にキサンタンガムをママコのできないように少量づつ加え、完全に攪拌溶解し、それに銅フタロシアニンブルー、スチレン-アクリル酸共重合体のナトリウム塩及び水51.6部をサンドミルにて1時間分散後この各成分を加え攪拌溶解したものに加え1時間攪拌、ろ過して青色インクを得た。

【0044】(効果例1)

インクの調整と耐光性の評価

上記のように調製した紫外線安定化作用基を有する極性溶媒に溶解可能な化合物及びポリオルガノシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマー(ポリオルガノシロキサン変性重合体)を配合してなるインク組成物をヒューレット・パッカード社製デスクライタース550Cを使用して、リサイクルPPC(富士ゼロックス(株)製)にべた、文字等を印字した。耐光性の評価は、印字したサンプルの光照射前後の色差の測定により行った。光照射は紫外線蛍光灯照射試験(スガ試験機(株)製デューパネ

ル光コントロールウェザオメーターDPWL-5R型を使用:光照射1時間(70℃)暗黒湿潤は行わない)にて実施した。比較のため紫外線安定化作用基を有する極性溶媒に溶解可能な化合物及びポリオルガノシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマーを含まない場合も測定を行った。

【0045】(効果例2)上記のように調製した紫外線安定化作用基を有する極性溶媒に溶解可能な化合物及びポリオルガノシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマーを含む水性インク組成物をヒューレット・パッカード社製デスクライタース550Cを使用して、リサイクルPPC(富士ゼロックス(株)製)にべた、文字等を印字した。印字表面の元素分析をX線光電子分光法を使用し、光電子の脱出角度が15度の値を塗膜表面におけるけい素の含有量として測定を行った。

【表1】

	調製例1	調製例2	調製例3	調製例4	調製例5	調製例6
色差( $\Delta E^*$ )	5	6	4	6	5	4
Si含有量(%)	20	22	23	18	21	22

【0046】(効果例3)市販されているインクジェットプリンター用インクにTinubin1130(チバガイギー(株)社製ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤)と上記合成例2~4で合成したポリオルガノシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマーをそれぞれ5.0重量%添加し、効果例1と同様にヒューレット・パッカード社製デスクライタース550Cを使用して、リサイクルPPC

(富士ゼロックス(株)製)にべた、文字等を印字した。耐光性の評価は、印字したサンプルの光照射前後の色差の測定により行った。光照射は紫外線蛍光灯照射試験(スガ試験機(株)製デューパネル光コントロールウェザオメーターDPWL-5R型を使用:光照射1時間(70℃)暗黒湿潤は行わない)にて実施した。

【表2】

色差( $\Delta E^*$ )	51620A		51625A		BCI-21 Black		BCI-21 Color		MJIC4		MJIC4C	
	インク組成物		インク組成物		インク組成物		インク組成物		インク組成物		インク組成物	
	添加	無添加	添加	無添加	添加	無添加	添加	無添加	添加	無添加	添加	無添加
	16	6	20	5	15	6	19	4	17	6	15	5

【0047】(比較例) 上記のように調製した紫外線安定化作用基を有する極性溶媒に溶解可能な化合物及びポリオルガノシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマー(ポリオルガノシロキサン変性重合体)を配合してなるインク組成物を比較のため調製例1～6のインクの調製時に紫外線安定化作用基を有する極性溶媒に溶解可能な化合物及びポリオルガノシロキサンユニットを有する両親媒性ポリマーを含まないインク組成物を調製した。無添加の調製したインク組成物をそれぞれ、無添加調製例1、無添加調製例2、無添加調製例3、無添加調製例4、無添加調製例5、無添加調製例6とした。無添加調

製例1～6をヒューレットパッカード社製デスクライナー550Cを使用して、リサイクルPPC(富士ゼロックス(株)製)にべた、文字等を印字した。耐光性の評価は、リサイクルPPC上に印字された画像や文字の色差を測定することにより行った。色差の測定は(デューパネル光コントロールウェザオメーターDPWL-5R型、光源:紫外線蛍光灯)を用い照射時間3時間/温度70℃で行った。

【0048】

【表3】

	無添加 調製例1	無添加 調製例2	無添加 調製例3	無添加 調製例4	無添加 調製例5	無添加 調製例6
色差( $\Delta E^*$ )	15	18	16	20	17	19
Si含有量(%)	0	0	0	0	0	0

【0049】

【発明の効果】本発明のインク組成物を使用することにより、被記録物上に印字された文字や画像等のにじみや

色重ね時の境界にじみの少ない高画質な記録をする事ができ、とりわけ耐光性の効果の優れたものを提供することができる。